

CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS**Publication number:** JP63054940 (A)**Publication date:** 1988-03-09**Inventor(s):** TAKADA TOSHIHIRO; MATSUMOTO SHINICHI; MIYOSHI NAOTO**Applicant(s):** TOYOTA MOTOR CORP**Classification:****- international:** B01D53/94; B01J23/58; B01D53/94; B01J23/54; (IPC1-7): B01D53/36; B01J23/58**- European:****Application number:** JP19860199689 19860826**Priority number(s):** JP19860199689 19860826**Abstract of JP 63054940 (A)**

PURPOSE:To enhance purifying activity for exhaust gas at low temp. by forming a catalyst which is made to a perovskite structure at 700-900 deg.C or more being a reversible phase transition point and is made to a structure analogous to perovskite at the temp. not more than the phase transition point.

CONSTITUTION:A catalyst for purifying exhaust gas is formed by depositing a catalytic component contg. composite oxide having at least rhodium on a catalytic carrier. It is necessary that the above-mentioned catalytic component has a reversible phase transition point at 700-900 deg.C, and is made to a perovskite structure as a high-temp. phase at the temp. not less than the phase transition point and is made to a structure analogous to perovskite as a low- temp. phase at the temp. not more than the above-mentioned phase transition point and deposits Rh₂O₃.; Further the above-mentioned catalytic component is perovskite composite oxide shown by Ba_{1-x}Sr_xRhO₃ and the structure analogous to perovskite is preferably a BaNiO₃ type structure.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-54940

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)3月9日

B 01 J 23/58
B 01 D 53/36

1 0 4

A-7918-4G
Z-8516-4D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 排ガス浄化用触媒

⑯ 特 願 昭61-199689

⑰ 出 願 昭61(1986)8月26日

⑱ 発 明 者	高 田 登 志 広	愛知県豊田市トヨタ町1番地	トヨタ自動車株式会社内
⑱ 発 明 者	松 本 伸 一	愛知県豊田市トヨタ町1番地	トヨタ自動車株式会社内
⑱ 発 明 者	三 好 直 人	愛知県豊田市トヨタ町1番地	トヨタ自動車株式会社内
⑲ 出 願 人	トヨタ自動車株式会社	愛知県豊田市トヨタ町1番地	
⑲ 代 理 人	弁理士 大 川 宏	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

排ガス浄化用触媒

2. 特許請求の範囲

(1) 触媒担体に触媒成分が担持された排ガス浄化用触媒であって、

該触媒成分は、少なくともロジウムを有する複合酸化物を有し、

700～900℃に可逆的相転移点を有し、

前記転移点以上の温度では、高温相としてペロプスカイト型構造をとり、

前記転移点以下の温度では低温相としてペロプスカイト型類似構造をとって Rh_2O_3 を析出することを特徴とする排ガス浄化用触媒。

(2) 前記触媒成分は、 $Ba_{1-x}Sr_xRhO_3$ で示されるペロプスカイト型複合酸化物であり、前記ペロプスカイト型類似構造は $BaNiO_3$ 型構造である特許請求の範囲第1項記載の排ガス浄化用触媒。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、内燃機関の排ガス浄化用触媒に関するもので、詳しくはロジウム(Rh)をペロプスカイト型複合酸化物として触媒担体に担持させることによって、より優れた浄化作用を発揮させるとともに、ロジウムの熱劣化、合金化を防止して、耐久性及び浄化性能の高い排ガス浄化用触媒を提供するものである。

[従来技術]

一般に排ガス浄化用触媒には、白金、パラジウム、ロジウムなどの貴金属が単独あるいは組み合わせられて用いられている。

また、特開昭48-14600には、排ガス浄化用触媒の耐熱性を向上させるために希土類酸化物をアルミナに含浸させることが示されている。

さらに、液相による貴金属の熱劣化を防止するために、触媒担体上に別々の触媒の層を形成させることにより、貴金属間の相互作用を防ぐ方法がとられている。

[発明の解決しようとする課題点]

しかしながら、上記した方法でアルミナの安定化を図ることは必ずしも容易ではなく、また酸化セリウムだけを添加した場合はH₂O浄化阻害等の不都合が生じる。さらに、助触媒効果、担持貴金属の分散効果についても十分な効果は得られていない。

また、助触媒効果の優れた希土類酸化物を用いた場合でも、被覆強度や担持効率の低下をまねき、貴金属の熱劣化に対する希土類酸化物添加の効果は極めて不十分なものである。

本発明は、上記問題点の解決を目的とする。

〔問題点を解決するための手段及び作用〕

本発明の排ガス浄化用触媒は、ある種の複合酸化物が低温で相分離する現象を利用したものである。

即ち本発明は、触媒担体に触媒成分が担持された排ガス浄化用触媒であって、該触媒成分は、少なくともロジウムを有する複合酸化物を有し、700～900℃に過渡的相転移点を有し、前記転移点以上の温度では、高温相としてペロプスカイ

ト型構造をとり、前記転移点以下の温度では低温相としてペロプスカイト型類似構造をとってRh₂O₃を析出することを特徴とする触媒である。

ロジウムを含む複合酸化物としては、例えば、Ba_{1-x}Sr_xRhO_{3-δ}(0<x≤1)を想定している。

SrCO_{3-δ}は、800℃付近の相転移点を有する複合酸化物であり、転移点以上の温度では、高温相としてペロプスカイト型構造を示すが、それ以下の温度では、低温相としてBaNiO₃型構造のいわゆるペロプスカイト型類似複合酸化物に転移する。この低温相は、Sr:Coが1:0.9付近の化合物となるため、CoがCo₂O₃として析出する。

本発明は、上記したような現象を、NO_x還元性に優れ、三元触媒に必須なロジウムを含むペロプスカイト型複合酸化物において見出したものである。

即ち、上記Ba_{1-x}Sr_xRhO_{3-δ}は、700～900℃付近に相転移点を有するロジウムを含

む複合酸化物である。この複合酸化物は転移点以上の温度では、高温相としてペロプスカイト型構造を示しており、そのためロジウムの熱劣化や揮発が防止でき、さらにペロプスカイト型複合酸化物特有の酸化還元作用及びO₂ストレージ効果が発揮される。

また、転移点以下の温度では、BaNiO₃型構造の低温相に転移し、この時ロジウムはRh₂O₃として複合酸化物表面に析出することにより高分散化される。その結果、低温における触媒の活性が著しく向上する。さらにこの現象は可逆的に繰り返るため、長期にわたって排ガス浄化用触媒としての浄化性能が発揮される。

〔実施例〕

以下、具体的実施例に基づき本発明を説明する。

(第1実施例)

(イ) アルミナ含有率10wt%のアルミナゾル700g、アルミナ粉末1000g、蒸留水300gを混合し、攪拌してスラリーAを調整した。

(ロ) このスラリーAにコージェライト質からな

るハニカム形状のモノリス担体用基材を1分間浸漬した後、引き上げ、空気流によりセル内のスラリーを吹き飛ばし150℃で1時間乾燥後、700℃で2時間焼成して、活性アルミナからなる担持層を形成した。

(ハ) 次に硝酸バリウム(Ba(NO₃))₂、硝酸ストロンチウム(Sr(NO₃))₂、硝酸ロジウム(Rh(NO₃))₃を目的の組成(ここではx=1/2、すなわちBa_{0.5}Sr_{0.5}RhO_{3-δ})に調合し、蒸留水を加えた溶液を用意した。

(ニ) この水溶液に、前記触媒担持層を形成したモノリス担体基材を1分間浸漬した後、引き上げて余分な水分を吹き飛ばし、150℃で1時間乾燥後、700℃で2時間焼成することにより、ロジウムのペロプスカイト型複合酸化物を前記触媒担持層に担持させた。

(ホ) 次に、これをジニトロアンミン酸白金[Pt(NH₃))₂(NO₂))₂]水溶液に1時間浸漬した後引き上げ、余分な水分を吹き飛ばし、150℃で1時間乾燥させた。

このようにして、ロジウムの複合酸化物と白金を層状に担持している触媒(I)を得た。

(第2実施例)

(イ) 硝酸ロジウム、硝酸バリウム、硝酸ストロンチウムを第1実施例と同じく目的の組成に混合し、蒸留水を加えて水溶液を調整した。

(ロ) この水溶液を蒸発乾燥した後、700℃で2時間焼成しロジウムの複合酸化物を得た。この複合酸化物はX線回折によりペロブスカイト型構造を示していることが確認された。

(ハ) このロジウムの複合酸化物を粉末にし、目的とするロジウム量を含有する複合酸化物と、アルミナ含有率10wt%のアルミナゾル700g、アルミナ粉末1000g、蒸留水300gを混合し、攪拌してスラリーBを調整した。

(ニ) このスラリーBにコージェライト質からなるハニカム形状のモノリス担体基材を1分間浸漬した後、引き上げ、空気流によりセル内の余分なスラリーを吹き飛ばし150℃で1時間乾燥後、700℃で2時間焼成することにより、ロジウム

のペロブスカイト型複合酸化物を担持した担持層を形成した。

(ホ) 次に、これをジニトロアンミン酸白金水溶液に1時間浸漬した後引き上げ、余分な水分を吹き飛ばし、150℃で1時間乾燥させた。

このようにして、ロジウムの複合酸化物と白金を層状に担持している触媒(II)を得た。

(第1比較例)

(イ) 硝酸ロジウム、硝酸ランタン、硝酸ストロンチウムを目的の組成($La_{1/2}Sr_{1/2}RhO_{3-\delta}$)に混合し、蒸留水を加えて水溶液を調整した。

(ロ) この水溶液を蒸発乾燥した後、700℃で2時間焼成しロジウムの複合酸化物を得た。この複合酸化物には、 $BaNiO_3$ 型構造を示す低温相が存在せず、そのため低温でも Rh_2O_3 が析出ししない。

(ハ) このロジウムの複合酸化物を粉末にし、目的とするロジウム量を含有する複合酸化物と、アルミナ含有率10wt%のアルミナゾル700g、アルミナ粉末1000g、蒸留水300gを混合

し、攪拌してスラリーCを調整した。

(ニ) 担持層の形成、(ホ) 白金の担持については、第2実施例と同様に行った。

このようにして、触媒(III)を得た。

(第2比較例)

(イ) 硝酸ランタン、硝酸ストロンチウム、硝酸コバルトを目的の組成(ここでは $x=1/2$ 、すなわち $La_{1/2}Sr_{1/2}CoO_{3-\delta}$)に調合し、蒸留水を加えて水溶液とした。この水溶液を蒸発乾燥し、700℃で2時間焼成して $La_{1/2}Sr_{1/2}CoO_{3-\delta}$ なるペロブスカイト型複合酸化物を得た。

(ロ) この複合酸化物を第1実施例と同様のスラリーAに加え攪拌してスラリーDを調整した。

(ハ) 次に第2実施例と同様に、モノリス担体基材にこのスラリーDを被覆させた後、白金を担持させた。

(ニ) 次に、これを硝酸ロジウム水溶液に1時間浸漬した後引き上げ、余分な水分を吹き飛ばし、150℃で1時間乾燥させた。

このようにして、Rhを複合酸化物構造でなく

表

	La (mol)	Ba (mol)	Sr (mol)	Co (mol)	Rh (g/g-cat)	Rt (g/g-cat)
触媒I	—	0.01 / 4	0.03 / 4	—	1.0 _(0.31)	1.0
触媒II	—	0.01 / 4	0.03 / 4	—	1.0	1.0
触媒III	0.03 / 4	—	0.01 / 4	—	1.0	1.0
触媒IV	3 / 4	—	1 / 4	1	1.0	1.0

担持した触媒(IV)を得た。

実施例1、2及び比較例1、2より得られた各触媒の成分含有量を第1表に示す。

(耐久試験)

これら4種の触媒に対し、以下の方法により耐久試験を実施し、浄化性能を評価した。

耐久試験は、6気筒2800ccエンジン(5M-G)の排気系に触媒を設置する方法で、空燃比(A/F)を16.0、空間速度(SV)を60.000Hr⁻¹、触媒床温度850℃で200時間実施した。

浄化性能については、CO2%、C₃H₈20

O ppm, C₃H₈: 800 ppm, O₂: 2%, CO: 10%, H₂O: 3%, 残りはN₂で、SV=56750 hr⁻¹として触媒を通過させ、CO及びHCの浄化率を測定した。

測定の結果得られたCO、HCの浄化率と温度の関係をそれぞれ第1図及び第2図に示す。

これによると、比較例1、2より得られた触媒Ⅱ、Ⅳは、260℃付近以上でCO及びHCの浄化性能を示すが、これらと比較して、実施例1、2で得られた触媒Ⅰ、Ⅲは220～230℃付近以上においてもCO浄化率、HC浄化率ともに50%程度あるいはそれ以上値を示し、従来より低温活性が著しく向上した。これは、Rh₂O₃が析出することにより、ロジウムが化合物表面に高度に分散するためと思われる。

このように、ロジウムをペロブスカイト型複合酸化物として担持することにより複合酸化物自身のもつ多孔性が加わり、より高活性な触媒が得られた。そして、ペロブスカイト型構造の原子配列(立方最密充填)と、アルミナ担持層に用いられ

る活性アルミナの原子配列とが同形であるため、活性アルミナから不活性なα-アルミナ(六方最密充填)への転移が抑制され、耐熱性に優れた触媒を得ることができた。

実施例では、ペロブスカイト型複合酸化物(ABO₃)としてAサイトイオンにBa、Srを用いたが、この他にイットリウム(Y)、セリウム(Ce)等の希土類金属や、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、等のアルカリ土類金属を単独または組み合わせて用いることができる。一方、Bサイトイオンにロジウムを用いたが、さらにCeや遷移金属で置換することにより、触媒の酸化還元効果や酸素ストレージ能をさらに高めることができる。そのため、排ガス中の酸素濃度の微小変化に対し緩衝効果を示し、三元触媒として用いた場合、ウィンドウ幅拡大に大きく貢献すると思われる。

〔発明の効果〕

以上のように、本発明の排ガス浄化用触媒では、ロジウムをペロブスカイト型あるいはその類似構

造の複合酸化物として触媒担体にて担持させている。このため、ペロブスカイト型複合酸化物等のいわゆる酸素ストレージ能によって、ロジウムとアルミナの固溶体の生成を防止し、排ガス浄化用触媒として耐久性を向上させるとともに、ペロブスカイト型複合酸化物の酸化還元作用により、浄化性能を高めることが可能となる。

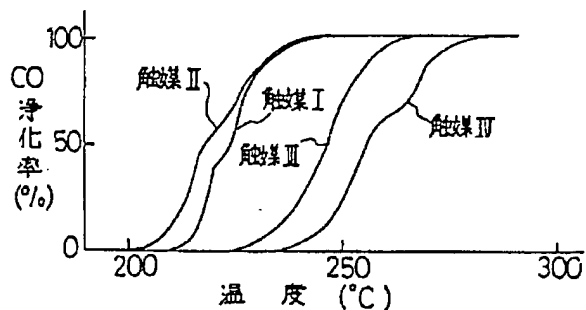
さらに、低温相としてペロブスカイト型類似複合酸化物に転移した場合、Rh₂O₃が析出するため、ロジウムが高度に分散し、触媒の低温活性を著しく向上させることが可能となった。

また、複合酸化物の組成を変えることにより転移温度を調節することができ、目的に応じた触媒を得ることが可能となる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例及び比較例の排ガス浄化用触媒のCOに対する浄化率を示す線図、第2図は同排ガス浄化用触媒のHCに対する浄化率を示す線図である。

第1図



第2図

